






CURABLE COMPOSITION AND METHOD FOR COATING ALKYD MATERIAL BY USING THE SAME**Publication number:** JP2002356613**Publication date:** 2002-12-13**Inventor:** FUJIMOTO TOYOHISA; YANO MASAKO; HIROSE TOSHIBUMI**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** *B05D5/00; B05D7/24; C08G65/336; C08J7/04; C08K5/13; C08L33/06; C08L71/02; B05D5/00; B05D7/24; C08G65/00; C08J7/00; C08K5/00; C08L33/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08L71/02; B05D5/00; B05D7/24; C08K5/13; C08L33/06***- European:** C08G65/336; C08J7/04L67**Application number:** JP20010164259 20010531**Priority number(s):** JP20010164259 20010531**Also published as:** EP1403323 (A1)
 WO02096988 (A1)
 US7151128 (B2)
 US2004138398 (A1)
 EP1403323 (B1)

more >>

Report a data error here**Abstract of JP2002356613**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the drying properties of an alkyd material when the alkyd material is coated on the surface of a cured product containing an oxyalkylene polymer having a silicon-containing functional group capable of crosslinking by forming a siloxane bond. **SOLUTION:** A very minute amount of 2,6-di-tert-butylhydroxytoluene(BHT) present in the process of producing an oxyalkylene polymer having a silicon- containing functional group capable of crosslinking by forming a siloxane bond extremely deteriorates the drying properties of an alkyd material, and by controlling the amount of BHT in the polymer to a low level to produce the oxyalkylene polymer, the drying properties of the alkyd material can be markedly improved.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356613

(P2002-356613A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	Z 4 J 0 0 2
	7/24	7/24	3 0 2 W
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	
C 0 8 L 33/06	3 0 2	C 0 8 L 33/06	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-164259 (P2001-164259)

(22) 出願日 平成13年 5 月 31 日 (2001. 5. 31)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(72) 発明者 藤本 豊久

兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6 丁目 31-17 三
育荘 1107

(72) 発明者 矢野 理子

兵庫県加古川市加古川町栗津 144-1 ツイ
ンクレスト I I 503

(72) 発明者 広瀬 俊文

兵庫県神戸市須磨区神の谷 7 丁目-2-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物およびこれを用いたアルキッド塗料塗装方法

(57) 【要約】

【課題】 シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体を含有する硬化性組成物の硬化物表面にアルキッド塗料を塗装したばあいの塗料乾燥性を改善する。

【解決手段】 シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体の製造過程で含まれる極微量の B H T がアルキッド系塗料の乾燥性を極めて悪化させることを見出し、重合体中の B H T の量を低く制限して製造することによってアルキッド系塗料の乾燥性を極めて良好に改善できることを見出し本発明に至った。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有するオキシアルキレン系重合体(A)を含む組成物であって、2,6-ジ-ターシャリ-ブチルヒドロキシトルエンを含有し、その含有量が該重合体に対し350ppm以下である硬化性組成物。

【請求項2】 シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有するオキシアルキレン系重合体(A)と、分子鎖として(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなり、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有する重合体(B)との混合物を含む組成物であって、2,6-ジ-ターシャリ-ブチルヒドロキシトルエンを含有し、その含有量が該重合体に対し350ppm以下である硬化性組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の硬化性組成物の硬化物の表面にアルキッド塗料を塗装することにより塗料乾燥性を改善する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物、及び該硬化性組成物の硬化物の表面にアルキッド塗料を塗装することにより塗料乾燥性を改善する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体(以下重合体(A)ともいう)は特公昭45-36319号、同46-12154号、同49-32673号、特開昭50-156599号、同51-73561号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号、特開平3-72527号、同11-60723号、同11-60724号の各公報などに提案され、シーリング剤や接着剤などの用途に用いることができる。

【0003】ところが、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有するオキシアルキレン系重合体を用いた組成物の硬化物にアルキッド系塗料を塗装したばあい、塗膜の乾燥性(硬化性)がわるく、前記硬化物に該塗料を使用するのが實際上困難であるという問題が生じる場合があった。

【0004】アルキッド系塗料の乾燥性を改善する方法としては、特開平5-287189に示されているごとく、高分子量可塑剤を用いる方法、特開平5-65407に示されているごとく、空気中の酸素と反応しうる不飽和化合物を添加する方法が提案されているが必ずしも充分とはいえなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと

する課題は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)との混合物を含む硬化性組成物上にアルキッド塗料を塗装した場合に塗料乾燥性が改善された硬化性組成物およびアルキッド塗料を塗装した場合の塗料乾燥性の改善方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、アルキッド系塗料の乾燥性の悪化原因について、鋭意検討を重ねた結果、重合体(A)の製造過程で含まれる極微量のBHTがアルキッド系塗料の乾燥性を極めて悪化させることを見出し、重合体(A)中のBHTの量を低く制限して製造することによってアルキッド系塗料の乾燥性を極めて良好に改善できることを見出し、本発明に至った。

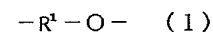
【0007】即ち本発明の第1は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有するオキシアルキレン系重合体(A)を含む組成物であって、2,6-ジ-ターシャリ-ブチルヒドロキシトルエンを含有し、その含有量が該重合体に対し350ppm以下である硬化性組成物に関する。

20 【0008】本発明の第2は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有するオキシアルキレン系重合体(A)と、分子鎖として(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなり、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有する重合体(B)との混合物を含む組成物であって、2,6-ジ-ターシャリ-ブチルヒドロキシトルエンを含有し、その含有量が該重合体に対し350ppm以下である硬化性組成物に関する。

30 【0009】本発明の第3は、前記いずれかに記載の硬化性組成物の硬化物の表面にアルキッド塗料を塗装することにより塗料乾燥性を改善する方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いるオキシアルキレン重合体(A)の分子鎖は、本質的に一般式(1)：

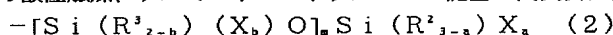


(式中、 R^1 は2価の有機基であるが、その大部分が炭素数3または4の炭化水素基であるときが最も好ましい)で示される繰返し単位を有するものが好ましい。

40 【0011】 R^1 の具体例としては、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などがあげられる。前記オキシアルキレン重合体の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなっているもよいし、2種以上の繰返し単位よりなっているもよいが、 R^1 としてはとくに $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ が好ましい。また繰返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに主鎖中に分岐構造を有していても良い。

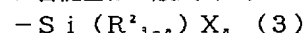
50 【0012】オキシアルキレン重合体の分子鎖を得るにはアルキレンオキサイド類、具体的には、エチレンオキ

サイド、プロピレンオキサイド、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキサイド、およびアルキルまたはアリルまたはアリールグリシジルエーテル類、具体的にはメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等の2個から12個の炭素原子を有する置換または非置換エポキシを用い、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコール又は多価アルコール及び水酸基を有する各種のオリゴマーを開始剤として種々の触媒の存在下開環重合させることによって得られるポリエーテルを使用することができる。この重合の触媒としてはKOH、NaOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポリリン*



(式中、 R^2 又は R^3 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基、Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示す。またm個の $-(Si(R^{2-a})_3(X)_bO)-$ 基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なってもよい。mは0から19の整数を示す。但し、 $a+\Sigma b \geq 1$ を満足するものとする)で表わされる。

【0016】経済性などの点から好ましい反応性シリコン官能基は一般式(3)：



(式中 R^2 、Xは前記と同じ。ここでaは1、2または3を示す。)

さらに好ましくは、 R^2 がメチル基、Xがメトキシ基、aが2または3の場合が好ましい。

【0017】重合体(A)中の反応性シリコン官能基の個数は充分な硬化性をうる点から平均1個以上、さらには1.1個以上、とくには1.5個以上が好ましく、また見掛け上反応性シリコン官能基1個当りの数平均分子量が1,000~15,000になるように存在することが好ましい。

【0018】一般式(2)における加水分解性基の具体例としては、たとえばハロゲン原子、水素原子、アルコ

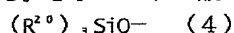
*金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒、非金属分子触媒のホスファゼン触媒(PZN)、セシウム触媒等の既に公知のものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアン化物錯体触媒、非金属分子触媒のホスファゼニウム化合物触媒(PZN)の使用が塗料への易移行性の低分子量ポリエーテル成分が少ないため好ましい。

【0013】分子鎖がオキシアルキレン系重合体で末端に水酸基を有するものは、例えば特開昭46-27250、同50-149797、同61-197631、特公昭59-15336、特開平2-276821、同10-273512、同11-106500等に記載されているものが挙げられる。

【0014】この他、オキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、水酸基末端ポリエーテルオリゴマーを塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、 $KOCH_3$ 、 $NaOCH_3$ 等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 等による鎖延長等によっても得ることができる。

【0015】本発明にいうシロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基(反応性シリコン官能基)はよく知られた官能基であり、室温においても架橋しうるという特徴を有する。この反応性シリコン官能基の代表例は、一般式(2)：

キシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。これらのうちでもメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好ましい。また一般式(2)における R^2 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラールキル基などがあげられる。さらに R^2 は一般式(4)：



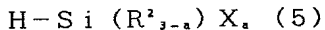
(R^3 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基)で示されるトリオルガノシロキシ基であってもよい。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

【0019】オキシアルキレン重合体(A)の数平均分子量は1,000~50,000が好ましく、3,000~25,000のものがさらに好ましい。ゲルパーミューションクロマトグラフを用いて測定した分子量分布は2.0以下であることが好ましくは、1.5以下であることが更に好ましい。数平均分子量が10,000以上でかつゲルパーミューションクロマトグラフを用いて測定した分子量分布が1.5以下であることが塗料へ易移行性である低分子量ポリエーテル成分の割合が少ないので特に好ましい。オキシアルキレン重合体(A)は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

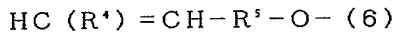
【0020】本発明に用いるオキシアルキレン重合体

5

(A)は、たとえば一般式(5)：



(式中 R^2 、 X は前記と同じ。ここで a は1、2または3を示す。)で表わされる水素化シリコン化合物と一般式(6)：



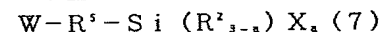
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1~20の1価の有機基、 R^3 は炭素数1~20の2価の有機基)で示されるオレフィン基を有するポリエーテルとを白金化合物などVIII族遷移金属触媒を触媒として付加反応させることにより製造したものなどがあげられる。

【0021】一般式(6)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体の具体的製造法としては、特開昭54-6097号公報や特開平3-72727号公報において開示されている方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物を重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが例示される。

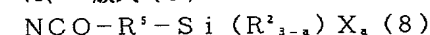
【0022】末端に不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体は例えば特開昭50-149797、同61-215623、特公昭61-29371、特開平1-294733、同5-97996、同8-231707、同11-106500公報等に記載されている方法等によって製造されるものが挙げられる。

【0023】上記の付加反応に使用される遷移金属錯体触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれたVIII族遷移金属錯体化合物が有効に使用できる。とくに白金ブラック、塩化白金酸、白金アルコール化合物、白金オレフィンコンプレックス、白金アルデヒドコンプレックス、白金ケトンコンプレックスなどの白金系化合物が有効である。

【0024】前記以外のオキシアルキレン重合体(A)を製造する方法としては、(イ)水酸基末端ポリオキシアルキレンにトルエンジイソシアネートのようなポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端アルキレンオキシド重合体とし、そののち該イソシアネート基に一般式(7)：



(式中、 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基、 R^2 、 R^3 、 X は前記と同じ。ここで a は1、2または3を示す。)で示されるシリコン化合物の W 基を反応させる方法、(ロ)一般式(6)で示されるオレフィン基を有するポリオキシアルキレンのオレフィン基に、 W がメルカプト基である一般式(7)で示されるシリコン化合物のメルカプト基を付加反応させる方法、および(ハ)水酸基末端ポリオキシアルキレンの水酸基に、一般式(8)：



6

(式中、 R^2 、 R^3 、 X は前記と同じ。ここで a は1、2または3を示す。)を反応させる方法などが具体的にあげられるが、本発明ではこれら上述の方法に限定されるものではない。

【0025】本発明に用いる、分子鎖として(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなり、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基を有する重合体(B)は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-31556号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号、特開昭63-112642号等の各公報に記載されている。特に、オキシアルキレン重合体(A)との組成物として用いる場合に有用である。

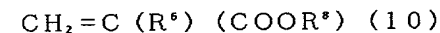
【0026】本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル単量体は一般式(9)で示される単量体が好ましい。 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^6)(\text{COOR}^7)$ (9)

(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基、 R^7 は置換または非置換の1価の炭化水素基を示す。)

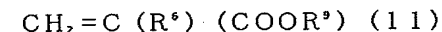
前記一般式(9)中の R^6 としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数1~8のアルキル基；ラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、炭素数22のアルキル基、ビフェニル基などの炭素数10以上の長鎖アルキル基；グリシジル基、アミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などの置換炭化水素基をあげることができる。

【0027】これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。重合体(B)中には(メタ)アクリル酸エステル単量体以外の単量体に起因する単位が含まれていてもよい。重合体(B)中の(メタ)アクリル酸エステル単量体に起因する単位の量は50重量%以上、さらには70重量%以上が相溶性の点から好ましい。

【0028】重合体(B)の(メタ)アクリル酸エステル単量体としては一般式(10)に示す単量体と一般式(11)に示す単量体に示す単量体の混合物を用いることが重合体(A)との相溶性を向上させるのでさらに好ましい。



(式中、 R^6 は前記と同じ、 R^8 は炭素数1~8のアルキル基を示す。)



(式中、 R^6 は前記と同じ、 R^9 は炭素数10以上のアルキル基を示す。)

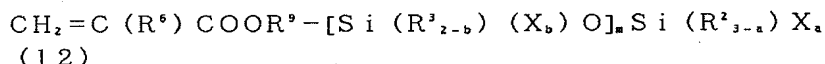
重合体(B)中の一般式(10)に示す単量体と一般式(11)に示す単量体に起因する単量体単位の合計量は50重量%以上になるようにするのが好ましく、70重量%以上になるようにするのがさらに好ましい。また、重合体(B)中の式(10)に示す単量体単位と一般式(11)に示す単量体単位の存在比は重量比で9

50 5:5~40:60が好ましく、90:10~60:4

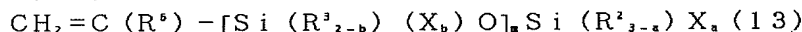
0がさらに好ましい。

【0029】(メタ)アクリル酸エステル単量体以外の単量体としてはたとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、クリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、イミノールメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどの単量体があげられる。

【0030】重合体(B)は、数平均分子量で500~100,000のものが取扱いの容易さの点から好ましい。



(式中 R^6 は前記に同じ。 R^7 は炭素数1~6の2価のアルキレン基を示す。 R^1 , R^2 , X , a , b , m は前記と※20



(式中 R^1 , R^2 , R^6 , X , a , b , m は前記と同じ。)で表わされる化合物が示される。

【0034】前記一般式(12)または(13)で示される化合物の具体例としては、たとえば次の化合物があげられる。

【0035】 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -メタクリロキシプロピルアルキルポリアルコキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -アクリロキシプロピルアルキルポリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルポリアルコキシシランなどがあげられる。

【0036】これらのシラン化合物は種々の方法により合成されるが、たとえばアセチレン、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルフタレートなどとメチルジメトキシシラン、メチルジクロシランなどとをVIII族遷移金属の触媒下で反応させることにより製造することができる。

【0037】本発明の重合体(B)は、ビニル重合、たとえばラジカル反応によるビニル重合により、一般式(9)で表される単量体を通常の溶液重合法や塊重合法などにより重合させることによりえられる。

【0038】反応は前記単量体および要すればラジカル開始剤などを、好ましくは数平均分子量500~100,000の重合体(B)を得るために必要に応じてn-ドデシルメ

*【0031】オキシアルキレン重合体(A)中の反応性シリコン官能基とは、前記と同じである。

【0032】重合体(B)に反応性シリコン官能基を導入する方法としては種々のものがあるが、たとえば

(イ)重合性不飽和結合と反応性シリコン官能基を有する化合物(たとえば $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$)とを、一般式(9)で表わされる単量体に添加して共重合する方法、

(ロ)重合性不飽和結合および反応性官能基(以下、Y基という)を有する化合物(たとえばアクリル酸)を一般式(9)で表わされる単量体に添加して共重合させ、そののち生成した共重合体を反応性珪素基およびY基と反応しうる官能基(以下、Y'官能基という)を有する化合物(たとえばイソシアネート基と $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基を有する化合物)と反応させる方法などがあげられる。

【0033】前記重合性不飽和結合と反応性シリコン官能基を有する化合物としては、一般式(12)：

※同じ。)または一般式(13)：

ルカブタン、t-ドデシルメルカプタンのとき連鎖移動剤を加えて50~150℃で反応させる。溶媒としてはアルコール類、エーテル類、脂肪族系および芳香族系炭化水素類、酢酸エステル類、ケトン類のとき非反応性の溶媒が好ましい。

【0039】溶媒は反応終了後、蒸発等により除去することが望ましい。炭化水素類として芳香族系化合物を併用した場合などには、残存する芳香族系化合物は重合体(B)に対し出来るだけ少ないことが好ましい。

【0040】本発明の組成物におけるオキシアルキレン重合体(A)と重合体(B)との比率は、重合体(B)の量がオキシアルキレン重合体(A)100部に対して5~5000部の範囲が(A)、(B)各重合体の特性改善の効果が顕著にあるので好ましく、さらに好ましくは5~2000部の範囲であり、目的とする用途、性能に応じて選択するのが通常である。本発明の組成物はオキシアルキレン重合体(A)と重合体(B)をそれぞれ製造しその後混合することによってえられるが、オキシアルキレン重合体(A)の存在下に(メタ)アクリル酸エステル単量体を重合することによっても得ることができる。

【0041】本発明に用いるオキシアルキレン系重合体は、酸化劣化しやすいため、重合前の単量体はもとより、重合体の製造時、重合体となった後の保存のために酸化防止剤が添加されている。

【0042】さらに、反応性基を有するオキシアルキレン系重合体を製造する過程では特に、末端エーテル化反応等強アルカリ条件下における反応時の酸化劣化の防止のためにかなり大量の酸化防止剤が用いられている。

【0043】反応性基を有するオキシアルキレン系重合

体を製造する際には、その原料となるオキシアルキレン系化合物の酸化劣化防止のために添加されている酸化防止剤により、極めて注意すればその後の酸化防止剤を添加しなくても重合製造することは可能である場合がある。しかし、この操作は極めて手数と注意を要するため、工業的には特に工程の簡略化と製品特性のばらつきの点から、酸化防止剤の添加が行われている。

【0044】このような酸化防止剤としては、種々の化合物が、上市販売されているが、通常は安価、取扱の容易さの点から、2, 6-ジ-ターシャリブチルヒドロキシトルエン（以下「BHT」をいう）が用いられている。本発明では、シロキサン結合を形成することによって架橋する珪素含有官能基を有するオキシアルキレン系重合体組成物中にBHTが該オキシアルキレン系重合体あたり350ppm以下の範囲にあることにより、アルキッド系塗料の塗装性が改良されることを見いだしたものである。重合体（A）と重合体（B）の合計量に対するBHTの量は1ppm以上350ppm以下であることが必要である。好ましくは2ppm以上300ppm以下であることが好ましい。BHTがこれより少ない場合は、重合体が酸化的雰囲気曝せられた時にただちに酸化劣化が開始するので好ましくない。また、これ以上含有する場合は、アルキッド塗料の硬化に悪影響がでるので好ましくない。前記アルキッド塗料にはとくに限定はなく、多塩基酸（無水フタル酸、無水マレイン酸など）と多価アルコール（グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレングリコール、トリメチロールエタンなど）との縮合物を脂肪油または脂肪酸（アマニ油、大豆油、ヒマシ油、サフラワー油など）で変性したいわゆる油変性アルキッド樹脂や、アルキッド樹脂を各種の樹脂あるいはビニル単量体などで変化した変性アルキッド樹脂を塗膜形成の主要素とする塗料のことであり、車両用、航空機用、工業用などの塗装に使用されるアルキッド樹脂ワニスやアルキッド樹脂エナメル、建築用、鉄橋用、船舶用などの塗装に使用されるアルキッド樹脂調合ペイント（合成樹脂調合ペイントともいわれる）、自動車、機械、電気製品、家具などの下地塗料として使用されるアルキッド樹脂下地塗料など、いずれの形態のものでもよい。とくに汎用で使用する乾性油量の多い長油アルキッド塗料において効果が顕著である。本発明の硬化性組成物からの硬化物上にアルキッド塗料を塗装する際、組成物がほぼ完全に硬化または組成物がタックフリーの状態すなわち表面層が固化している状態になれば塗装しやすいが、本発明の組成物を施工後直ちにアルキッド塗料を塗布しても構わない。

【0045】本発明の組成物には、さらに可塑剤や硬化促進剤、充填剤、各種添加剤などを添加することが出来る。本発明の組成物においては、特に可塑剤の選択は重要である。可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如

きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑剤が単独または2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。特にアルキッド塗料の乾燥性の改善には高分子可塑剤の使用が好ましい結果を与える。可塑剤の使用量は反応性基含有オキシアルキレン系重合体100重量部に対し、0~100重量部の範囲で使用すると、好ましい結果が得られる。本発明における高分子可塑剤とは、ポリオキシプロピレン、ポリエステル、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、および液状ポリカーボネートから選ばれる一種もしくは数種のものである。数平均分子量は1,000以上であり、より好ましくは1,500~30,000のものである。一般的には本発明の重合体との相溶性が良いものが好ましい。特に数平均分子量が1,000~30,000でかつゲルパーミューションクロマトグラフを用いて測定した分子量分布が1.5以下であるオキシプロピレン重合体が塗料へ易移行性である低分子量ポリエーテル成分の割合が少ないので特に好ましい。実質的に水酸基を有しないオキシプロピレン重合体が好ましく、特にアルケニル基を含有するオキシアルキレン系重合体はオキシアルキレン系重合体（A）の原料となるので用いるのに便利である。

【0046】硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物などがあげられる。前記有機スズ化合物の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、ジブチルスズフタレート、オクチル酸スズ、ジブチルスズメトキシシドなどがあげられる。前記酸性リン酸エステルは、特開昭63-112642号公報に開示されている。有機チタネート化合物としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタン酸エステルがあげられる。重合体（A）と重合体（B）との合計量100部に対する硬化

促進剤の量は、0.1~20部が好ましく、さらに好ましくは0.5~10部である。

【0047】充填剤としては重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラックなどが使用される。添加剤としては、水添ヒマシ油、有機ペントナイトなどのタレ防止剤、着色剤、老化防止剤などが用いられる。

【0048】このようにしてえられる組成物は、シーリング剤の他に接着剤や粘着剤、塗料、塗膜防水材、型取用材料および注型ゴム材料、発泡材料などとして使用することができる。

【0049】

【実施例】（合成例1）ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシサイドの重合を行い、末端基分析による平均分子量10,000、ゲルパーミュエーションクロマトグラフを用いて測定した分子量分布は1.38のポリオキシプロピレングリコールを得た。この時、ガスクロマトグラフィ分析によるBHT濃度は検出限界以下の微量であり検出されなかった。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーに対し500ppmのBHTを添加し、水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-1-ブテンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。アリル化反応中にBHTは消費されて減少した。ガスクロマトグラフィ分析によるBHT濃度は47ppmであった。アリル化反応物をヘキサンに溶解し、不純物のアルカリ、塩、重合金属触媒を水抽出にて分離除去した。水層を除いた後のアリル末端ポリエーテルヘキサン溶液に対しBHTを対ポリマー265ppm添加溶解後、ヘキサン溶媒を蒸発除去して精製アリルポリマーを得た。白金錯体触媒、DMS（ジメトキシメチルシラン）を加え90℃で2時間反応させ反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られたポリマーの数平均分子量は約10,000、末端への反応性ケイ素基導入率は82%であることを¹H-NMR分析より確認した。BHT濃度は310ppmであった（重合体イ）。

（合成例2）110℃に加熱したトルエン43g中にアクリル酸ブチル28g、メタクリル酸メチル46g、メタクリル酸ステアリル20g、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン4.4gおよびトルエン23g混合物に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.0gを溶かした溶液を4時間かけて滴下した後、2時間後重合を行ない、固形分濃度60%で、GPC（ポリスチレン換算）による数平均分子量（Mn）が8,500の共重合体を得た（重合体ロ）。

（合成例3）実施例1で得られた反応性ケイ素基含有ポ

リエーテルオリゴマー（重合体イ）と合成例1で得られた共重合体（重合体ロ）とを固形分比（重量比）70/30でブレンドし、エバポレーターを用い、減圧下、110℃加熱条件で脱揮を行ない、固形分濃度99%以上の透明で粘稠な液体を得た。ガスクロマトグラフィ分析によるBHT濃度は215ppmであった（重合体ハ）。

（合成例4）合成例1において、プロピレンオキシサイドの重合後のBHT添加量を100ppmとしたこと、および不純物のアルカリ、塩、重合金属触媒を水抽出法にて除いた後のアリル末端ポリエーテルヘキサン溶液に対しBHTを添加しなかったこと以外は合成例1と同様にして反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。ガスクロマトグラフィ分析によるBHT濃度は5ppmであった（重合体ニ）。

（合成例5）合成例4で得られた反応性ケイ素基含有リエーテルオリゴマー（重合体ニ）と合成例2で得られた共重合体（重合体ロ）とを固形分比（重量比）70/30でブレンドし、エバポレーターを用い、減圧下、110℃加熱条件で脱揮を行ない、固形分濃度99%以上の透明で粘稠な液体を得た。ガスクロマトグラフィ分析によるBHT濃度は4ppmであった（重合体ホ）。

（比較合成例1）合成例1において、残ったアリル末端ポリエーテルのヘキサン溶液に対しBHTを対ポリマー500PPM添加溶解した以外は合成例1と同様にして反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られたポリマーの数平均分子量は約10,000、末端への反応性ケイ素基導入率は82%であることを¹H-NMR分析より確認した。ガスクロマトグラフィ分析によるBHT濃度は606PPMであった（重合体ヘ）。

（比較合成例2）合成例3において重合体イのかわりに重合体ホを用いた以外は合成例3と同様にして重合体ニと重合体ロとのブレンド物を得た。得られたブレンドポリマーのガスクロマトグラフィ分析によるBHT濃度は405PPMであった。（重合体ト）

（実施例1~4、比較例1~2）合成例1、合成例3、合成例4、合成例5、比較合成例1、比較合成例2で得られた反応性ケイ素基含有重合体150重量部に炭酸カルシウム130重量部、酸化チタン10重量部、タレ防止剤3重量部、シリコン化合物としてビニルトリメトキシシラン3重量部、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン2重量部、ジブチル錫ジアセチルアセトナート1重量部を添加し、均一に混合して硬化性樹脂組成物を得た。この組成物を厚さ3mmのシート状物を作製して室温で1日硬化させた後、表1に示すアルキッドペイントを刷毛で塗布し1日後、3日後、7日後の塗料の乾燥状態を指触により調べた。塗料の乾燥性の評価は、5：塗布した塗料が完全に硬化、4：塗布した塗料が硬化するが、表面にべたつきが残

る、3：塗布面に指をつけるとわずかに塗料が指につく、2：一部硬化してきているが、塗布面に指をつける
と塗料が指先につく、1：塗布した塗料が増粘してきて
いる、0：塗布した塗料に全く変化がない、とした。結*

*果を表1に示す。
【0050】
【表1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
反応性ケイ素基含有重合体		イ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト
反応性ケイ素基含有重合体中BHT濃度 (PPM)		310	215	5	4	606	405
ラボールAZ	1日	4	4	5	5	3~4	3~4
	3日	5	5	5	5	4	4
	7日	5	5	5	5	4	4
グランスラック ハイソリッド	1日	2	3	5	5	3	3
	3日	4	5	5	5	3	3~4
	7日	5	5	5	5	4	4
エパーモアー	1日	4	4	5	5	3~4	4
	3日	5	5	5	5	4	4
	7日	5	5	5	5	4	4
プレミアム	1日	3	3	4	4	3~4	3~4
	3日	5	5	5	5	4	4
	7日	5	5	5	5	4	4

なお、表1に示す、ラボールAZ：High gloss finish (AKZO NOBEL社製)、グランスラック ハイソリッド (Wijzonol Glanslak Highsolid)：(VAN WIJ HE VERF社製 Holland)、エパーモアー：Oil/Alkyd・Gloss (米国 The Glidden Company)、プレミアム：(米国 FARF&FLEET社製)はいずれもアルキッドペイントである。

(実施例5~9、比較例3) 実施例1において合成例1

の反応性ケイ素基含有重合体の代わりに合成例4又は合成例5で得られた反応性ケイ素基含有重合体を100重量部用い、さらに酸化防止剤として、BHT、スチレン化フェノール、イルガノックス1010 (チバ・スペシャルティ・ケミカル社製)、イルガノックス245 (チバ・スペシャルティ・ケミカル社製)を添加して表2に示す濃度(対反応性ケイ素基含有重合体)にした以外は実施例1と同様にしてアルキッド塗料の乾燥性を評価した。結果を表2に示す。
【0051】

【表2】

		実施例					比較例
		5	6	7	8	9	3
反応性ケイ素基含有重合体		二	ホ	ホ	ホ	ホ	ホ
酸化防止剤 PPM	BHT	70	140	210	210	210	410
	スチレン化フェノール	—	—	700	—	—	—
	イルガノックス 1010	—	—	—	700	—	—
	イルガノックス 245	—	—	—	—	700	—
ラボールAZ	1日	5	5	4	4	4	3~4
	3日	5	5	5	5	5	4
	7日	5	5	5	5	5	4
グランスラック ハイソリッド	1日	4	4	3	4	3	2
	3日	5	5	5	5	5	3~4
	7日	5	5	5	5	5	4
エバーモア	1日	5	5	4	5	5	3~4
	3日	5	5	5	5	5	4
	7日	5	5	5	5	5	5
プレミアム	1日	4	4	3	4	4	3
	3日	5	5	5	4	4	4
	7日	5	5	5	5	5	4

【0052】

＊を塗装する場合に塗料の乾燥性が改善される。

【発明の効果】本発明の重合体組成物はアルキッド塗料＊

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 DB31 DB45 EA05 EB36
 4J002 BG032 CH001 CH051 EJ026
 FD010 FD020 FD076 FD150
 GH00 GH01 GJ01 GJ02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356613

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

C08L 71/02

B05D 5/00

B05D 7/24

C08K 5/13

C08L 33/06

(21)Application number : 2001-164259

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.2001

(72)Inventor : FUJIMOTO TOYOHISA

YANO MASAKO

HIROSE TOSHIBUMI

(54) CURABLE COMPOSITION AND METHOD FOR COATING ALKYD MATERIAL BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the drying properties of an alkyd material when the alkyd material is coated on the surface of a cured product containing an oxyalkylene polymer having a silicon-containing functional group capable of crosslinking by forming a siloxane bond.

SOLUTION: A very minute amount of 2,6-di-tert-butylhydroxytoluene(BHT) present in the process of producing an oxyalkylene polymer having a silicon-containing functional group capable of crosslinking by forming a siloxane bond extremely deteriorates the drying properties of an alkyd material, and by controlling the amount of BHT in the polymer to a low level to produce the oxyalkylene polymer, the drying properties of the alkyd material can be markedly improved.

* NOTICES *

JP0 and IMPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A hardenability constituent in which it is a constituent containing an oxyalkylene system polymer (A) which has a silicon content functional group which can construct a bridge by forming a siloxane bond, and 2,6--**--**** challs butylhydroxytoluene is contained and the content is 350 ppm or less to this polymer.

[Claim 2] A hardenability constituent in which it is a constituent, and 2,6--**--**** challs

butylhydroxytoluene is contained and the content is 350 ppm or less to this polymer, comprising:

An oxyalkylene system polymer (A) which has a silicon content functional group which can construct a

bridge by forming a siloxane bond.

A mixture with a polymer (B) which has a silicon content functional group which can construct a bridge by consisting of acrylic ester monomer units as a chain (meta), and forming a siloxane bond.

[Claim 3] How to improve paint drying property by painting an alkyl paint on the surface of a hardened material of the hardenability constituent according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In this invention, an alkylid paint is painted on the surface of the hardened material of the hardenability constituent containing the organic polymer which has a silicon content functional group which can construct a bridge by forming a siloxane bond, and this hardenability constituent. Therefore, it is related with the method of improving paint drying property.

[0002]

[Description of the Prior Art] The oxalkylene polymer (henceforth a polymer (A)) which has a silicon content functional group which can construct a bridge by forming a siloxane bond JP 45-36319 B, 46-12154, 49-32673, JP 50-156599 A, 51-73561, 54-6096, 55-82123, 55-123620, 55-125121, 55-131022, it is proposed by each gazette of 55-135135, 55-137129, JP 3-72527 A, 11-60723, and 11-60724, and can use for the use of a sealing agent, adhesives, etc.

[0003] However, when an alkylid system paint is painted to the hardened material of the constituent using the oxalkylene system polymer which has a silicon content functional group which can construct a bridge by forming a siloxane bond, there was a case where the problem that the drying property (hardenability) of a coat is bad and it is difficult to use this paint for said hardened material in practice arose.

[0004] As a method of improving the drying property of an alkylid system paint, the method of adding the unsaturated compound which can react to oxygen in the air was proposed as were shown in JP 5-287189 A, and shown in the method and JP 5-65407 A which use the amount plasticizer of polymers, but it was not necessarily able to be said that it was enough.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The issue which this invention tends to solve A polymer (A), or when an alkylid paint is painted on the hardenability constituent containing the mixture of a polymer (A) and a polymer (B), it is in providing the corrective strategy of paint drying property at the time of painting the hardenability constituent and alkylid paint with which paint drying property has been improved.

[0006]

[Means for Solving the Problem] A result to which this invention persons repeated examination wholeheartedly about a drying cause of aggravation of an alkylid system paint, it found out that BHT of ultralow volume contained by a manufacturing process of a polymer (A) worsened the drying property of an alkylid system paint extremely, found out that the drying property of an alkylid system paint could be improved very good by restricting quantity of BHT in a polymer (A) low, and manufacturing it, and resulted in this invention.

[0007] Namely, the 1st is a constituent containing an oxalkylene system polymer (A) which has a silicon content functional group which can construct a bridge by forming a siloxane bond of this invention, 2,6-***-challis butylhydroxytoluene is contained and the content is related with a hardenability constituent which is 350 ppm or less to this polymer.

[0008] An oxalkylene system polymer (A) which has a silicon content functional group which can construct a bridge when the 2nd forms a siloxane bond of this invention, it is a constituent containing a mixture with a polymer (B) which has a silicon content functional group which can construct a bridge by consisting of acrylic ester monomer units as a chain (meta), and forming a siloxane bond, 2,6-***-challis butylhydroxytoluene is contained and the content is related with a hardenability constituent which is 350 ppm or less to this polymer.

[0009] The 3rd of this invention is related with a method of improving paint drying property, by painting an

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

alkylid paint on the surface of a hardened material of a hardenability constituent given in said either.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The chain of the oxalkylene polymer (A) used by this invention is general formula (1): R^1-O intrinsically. $-(1)$

What has a repeating unit shown by (the time of the most being a hydrocarbon group of the carbon number 3 or 4 is the most preferred although R^1 is a divalent organic group among a formula) is preferred.

[0011] As an example of R^1 , $-(CH(CH_3)CH_2-CH(CH_3)_2CH_2-CH(CH_3)_2CH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, etc. are raised. Although the chain of said oxalkylene polymer may consist of one sort of repeating units and it may consist of two or more sorts of repeating units, especially as R^1 , $-(CH(CH_3)CH_2-$ is preferred. Again All the repeating units may be the same homopolymers and it may be a copolymer including the repeating unit of two or more kinds. Furthermore, it may have branching structure in the main chain.

[0012] The chain of an oxalkylene polymer to obtain on alkylene oxide and a concrete target.

Ethyleneoxide, propylene oxide, alpha-butylene oxide, beta-butylene oxide, hexene oxide, cyclohexene oxide, Styrene oxide, alpha-methylstyrene oxide and alkyl, allyl, or aryl glycidylethers. Specifically Methyl glycidyl ether, ethyl glycidyl ether, isopropyl glycidyl ether, butyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, The substitution or unsubstituted epoxy which has 2 to 12 carbon atoms, such as phenyl glycidyl ether, is used, Ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, hexamethyleneglycol, Methylalcohol, hydrogenation bisphenol A, neopentyl glycol, Polybutadienediol, a diethylene glycol, triethylene glycol, A polyethylene glycol, a polypropylene glycol, polypropylenetriol, polypropylenetetraol, dipropylene glycol, glycerin, trimethylolmethane, trimethylolpropane, The polyether obtained by [of various catalysts] carrying out bottom ring opening polymerization of existence can be used by using as an initiator various kinds of oligomer which has hydroxy alcohol or polyhydroxy alcohol, and hydroxyl groups, such as pentaerythritol. As a catalyst of this polymerization, acid catalysts, such as alkali catalysts, such as KOH and NaOH, and trifluoroborane etherate, Already publicly known things, such as composite metal cyanide complex catalysts, such as an aluminum porphyrin metal complex and a cobalt zinc cyanide-glyme complex compound catalyst, a phosphazene catalyst (PZN) of nonmetallic molecular catalysis, and a caesium catalyst, are used. Since the low-molecular-weight polyether component of ***** to a paint has little use of a composite metal cyanide complex catalyst especially with few side reactions, and the phosphazene ZENIUMU compound catalyst (PZN) of nonmetallic molecular catalysis, it is desirable.

[0013] A chain what has a hydroxyl group at the end with an oxalkylene system polymer. For example, what is indicated in JP 46-27250 A, said 50-149797, said 61-197631, JP 59-15336 B, JP 2-276821 A, said 10-273512, and the 11-106500 grade is mentioned.

[0014] In addition, the principal chain skeleton of an oxalkylene polymer, Hydroxyl group end polyether oligomer A basic compound, for example, KOH, it can obtain under existence of NaOH, KOCH₃, NaOCH₃, etc. by the chain extension by the alkyl halide of two or more organic functions, for example, CH₂Cl₂, CH₂Br₂, etc., etc.

[0015] The silicon content functional group (reactant silicon functional group) which can construct a bridge by forming the siloxane bond said to this invention is a functional group known well, and has the feature that a bridge can be constructed also in a room temperature. The example of representation of this reactant silicon functional group is general formula (2): $-(Si(R^3)_2)_m-(X)_n-Si(R^2)_3-X_a$ (2).

(Among the formula, a univalent organic group the substitution of the carbon numbers 1-20 or unsubstituted or the Tori ORGANO siloxy group, and X show a hydroxyl group or a hydrolytic basis, and when two or more X exists, as for them, R² or R³ may be the same, and may differ.) As for a, 1, 2, or 3b shows 0, 1, or 2, respectively, m pieces $-(Si(R^3)_2)_m-(X)_n-O-$ About b in a basis, they may be the same and may differ. m shows the integer of 0 to 19. however --- what satisfies a+sigma b>=1 --- carrying out --- it is expressed.

[0016] A desirable reactant silicon functional group is general formula (3): $-(Si(R^2)_{3-a})_m-X_a$ (3) from points, such as economical efficiency.

(R² in a formula and X are the same as the above.) a shows 1, 2, or 3 here.

The case where a methyl group and X are [a methoxy group and a] 2 or 3 in R² is preferred still more

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

preferably.

[0017] From a point to an average of one or more pieces which deal in hardenability with the sufficient number of the reactant silicon functional group in a polymer (A), 1.1 or more pieces, 1.5 or more pieces are especially preferred, and it is preferred to exist so that the number average molecular weight per reactant silicon functional group may be seemingly set to 1,000-15,000.

[0018] As an example of the hydrolytic basis in a general formula (2), a halogen atom, a hydrogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an aminoxy group, a sulfinydril group, an alkenyloxy group, etc. are raised, for example. Alkoxy groups, such as a methoxy group and an ethoxy group, are preferred also among these. As an example of R^2 in a general formula (2), aralkyl groups, such as aryl groups, such as cycloalkyl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, and a cyclohexyl group, and a phenyl group, and benzyl, etc. are raised, for example. Furthermore, R^2 is general formula (4): $(R^{20})_3SiO$ - (4)

It may be the Tori ORGANO siloxy group shown by (an organic group univalent [the substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted] in R^{20}). Especially among these, a methyl group is preferred.

[0019] As for the number average molecular weight of an oxyalkylene polymer (A), 1,000-50,000 are preferred, and its thing of 3,000-25,000 is still more preferred. It is preferred that it is 2.0 or less, and, as for the molecular weight distribution measured using the gel permeation chromatograph, it is still more preferred that it is 1.5 or less. Especially since there are few rates of a low-molecular-weight polyether component that it is ***** in a point that the molecular weight distribution which a number average molecular weight is 10,000 or more, and was measured using the gel permeation chromatograph is 1.5 or less, it is desirable. An oxyalkylene polymer (A) may be used alone and may be used together two or more sorts.

[0020] The oxyalkylene polymer (A) used for this invention is general formula (5): $H-S(R^2)_{3-a}X_a$ (5), for example.

(R^2 in a formula and X are the same as the above.) a shows 1, 2, or 3 here. The hydrogenation silicon compound and general formula (6): $HC(R^4)=CH-R^5-O$ which are expressed - (6)

the inside of a formula, and R^4 --- a hydrogen atom or the univalent organic group of the carbon numbers 1-20. What manufactured the polyether which has an olefin group in which R^5 is shown by the divalent organic group of the carbon numbers 1-20 by making group-VIII transition metal catalysts, such as a platinum compound, into a catalyst, and carrying out an addition reaction is raised.

[0021] As a concrete manufacturing method of the alkylene oxide polymer which has an olefin group shown by a general formula (6), A method currently indicated in JP.54-6097.A or JP.3-72727.A. Or when polymerizing epoxy compounds, such as ethylene oxide and propylene oxide, by adding and carrying out copolymerization of the olefin group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether, the method of introducing an olefin group into a side chain, etc. are illustrated, and it gets.

[0022] At the end, an unsaturation group. The oxyalkylene system polymer which it has by for example, the method etc. which are indicated in JP.50-149787.A, said 61-215623, JP.61-29371.B, JP.1-294733.A, said 5-97996, said 8-231707, said 11-106500 gazette, etc. What is manufactured is mentioned.

[0023] As a transition metal complex catalyst used for the above-mentioned addition reaction, the group-VIII transition metal complex compound chosen from platinum, rhodium, cobalt, palladium, and nickel can use it effectively. Platinum system compounds, such as platinum black, chloroplatinic acid, a platinum alcohol compound, a platinum olefin complex, a platinum aldehyde complex, and a platinum ketone complex, are especially effective.

[0024] As a method of manufacturing the oxyalkylene polymer (A) except said, (b) Make a polyisocyanate compound like toluene diisocyanate react to hydroxyl group and polyoxyalkylene, and consider it as an isocyanate group end alkylene oxide polymer, it is general formula (7): $W-R^5-Si(R^2)_{3-a}X_a$ (7) to an after this isocyanate group.

(The active hydrogen containing group as which W was chosen from the hydroxyl group, the carboxyl group, the sulfinydril group, and the amino group (the 1st class or the 2nd class), R^2 , R^5 , and X are the same as the above among a formula.) a shows 1, 2, or 3 here. A method to which W basis of the silicon compound shown is made to react, (**) To the olefin group of the polyoxyalkylene which has an olefin group shown by a general formula (6), the method of carrying out the addition reaction of the sulfinydril group of the silicon compound shown by the general formula (7) whose W is a sulfinydril group, and (**) --- the hydroxyl group

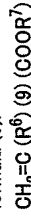
http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

of hydroxyl group end polyoxyalkylene --- general formula (8): $NCO-R^5-Si(R^2)_{3-a}X_a$ (8)

(R^2 , R^5 , and X are the same as the above among a formula.) a shows 1, 2, or 3 here. Although the method of making it react, etc. are raised concretely, in this invention, it is not limited to the method above-mentioned [these].

[0025] The polymer (B) which has a silicon content functional group which can construct a bridge by consisting of acrylic ester monomer units as a chain (meta) used for this invention, and forming a siloxane bond, it is indicated in each gazette, such as JP.59-78223.A, JP.59-168014.A, JP.60-31556.A, JP.60-228516.A, JP.60-228517.A, and JP.63-112642.A. It is useful when using as a constituent with an oxyalkylene polymer (A) especially.

[0026] The acrylate monomer used for this invention (meta) has a preferred monomer shown by a general formula (9).

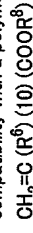


(R^6 shows a hydrogen atom or a methyl group, and a hydrocarbon group univalent [substitution or unsubstituted] in R^7 among a formula.)

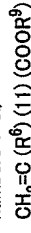
As R^6 in said general formula (9), For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, t-butyl group. The alkyl group of the carbon numbers 1-8 of a 2-ethylhexyl group etc.; A lauryl group, A with a carbon numbers of ten or more of a TORIDEJIRU group, a cetyl group, a stearyl group, the alkyl group of the carbon number 22, a biphenyl group, etc. long chain alkyl group; substitution hydrocarbon groups, such as a glycidyl group, an aminoethyl group, and a diethylaminoethyl group, can be raised.

[0027] These may be used independently, and two or more sorts may be mixed and they may be used. In the polymer (B), the unit resulting from monomers (meta) other than an acrylate monomer may be included. As for the quantity of the unit resulting from the acrylate monomer (meta) in a polymer (B), 50 % of the weight or more and 70 more % of the weight or more are preferred from a point of compatibility.

[0028] Since using the mixture of the monomer shown in the monomer shown in a general formula (10) and the monomer shown in a general formula (11) as an acrylate monomer (meta) of a polymer (B) raises compatibility with a polymer (A), it is still more desirable.



(the inside of a formula, and R^6 --- the above --- the same --- R^6 shows the alkyl group of the carbon numbers 1-8.)



(the inside of a formula, and R^6 --- the above --- the same --- R^6 shows a with a carbon numbers of ten or more alkyl group.)

The total quantity of the monomeric unit resulting from the monomer shown in the general formula (10) in a polymer (B) and the monomer shown in a general formula (11) has preferred **** it is made to be 50% of the weight or more, and it is still more preferred to make it become 70% of the weight or more. As for the abundance ratio of the monomeric unit shown in the formula (10) in a polymer (B), and the monomeric unit shown in a general formula (11), 95:5-40:60 are preferred at a weight ratio, and 90:10-60:40 are still more preferred.

[0029] (Meta) As monomers other than an acrylate monomer, for example, acrylic acid, Acrylic acid, such as methacrylic acid; Acrylamide, methacrylamide, Amide groups, such as N-methylacrylamide and N-methylmethacrylamide, Epoxy groups, such as KURISHIJIRU acrylate and glycidyl methacrylate.

Diethylamino ethyl acrylate, diethylamino ethyl methacrylate, The monomer containing amino groups, such as aminoethyl vinyl ether; in addition to this, monomers, such as acrylonitrile, imino-RUMETAKURIRETO, styrene, alpha-methylstyrene, alkyl vinyl ether, VCM/PVC, vinyl acetate, vinyl propionate, and ethylene, are raised.

[0030] The thing of a polymer (B) of 500-100,000 is preferred from a point of the ease of handling at a number average molecular weight.

[0031] The reactant silicon functional group in an oxyalkylene polymer (A) is the same as the above.

[0032] Although some are various as a method of introducing a reactant silicon functional group into a polymer (B), for example, (**) --- a polymerization nature unsaturated bond and the compound (for example, $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$) which has a reactant silicon functional group. The method and (**) polymerization nature unsaturated bond which add and carry out copolymerization to the monomer expressed with a

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

general formula (9), and a reactive functional group. Copolymerization of the compound (for example, acrylic acid) which has (it is hereafter called Y basis) is added and carried out to the monomer expressed with a general formula (9). The method of making it react to the compound (for example, compound which has an isocyanate group and a $-Si(OCH_3)_3$ group) which has a functional group (henceforth Y functional group) which can react to a reactive silicon group and Y basis the copolymer which the back generated, etc. are raised.

[00033]As a compound which has said polymerization nature unsaturated bond and a reactant silicon functional group, it is general formula $2[(12):CH] = C(R^6) COOR^9 - [Si(R^3_{2-b})(X_b)_a] O]_m Si(R^2_{3-a})(X_a)_{12}$.

(R^6 in a formula is the same as the above.) R^9 shows the divalent alkylene group of the carbon numbers 1-6. R^2 , R^3 , X, a, b, and m are the same as the above. Or general formula: $[(13) CH_2 = C(R^6) - [Si(R^3_{2-b})(X_b)_a] O]_m Si(R^2_{3-a})(X_a)_{13}$

(R^2 in a formula, R^3 , R^6 , X, a, b, and m are the same as the above.) — the compound expressed is shown. [00034]As an example of the compound shown by said general formula (12) or (13), the following compound is raised, for example.

[00035]Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl alkyl poly alkoxysilane, such as gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-acryloxypropylmethyldimethoxysilane, Vinyl alkyl poly alkoxysilane, such as gamma-acryloxypropyl alkyl poly alkoxysilane, such as gamma-acryloxypropyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinylmethyldimethoxysilane, and vinyltriethoxysilane, etc. are raised.

[00036]Although these silane compounds are compounded by various methods, For example, it can manufacture by making methyl dimethoxysilane, a methyl dichloro silane, etc. react to acetylene, allyl acrylate, allyl methacrylate, diallyl phthalate, etc. under the catalyst of a group-VIII transition metal.

[00037]The polymer (B) of this invention is obtained by polymerizing the monomer expressed with a general formula (9) by vinyl polymerization, for example, the vinyl polymerization by a radical reaction, by a usual solution polymerization method, a bulk polymerization method, etc.

[00038]Said monomer and in order [if it requires,] to obtain the polymer (B) of the number average molecular weights 500-100,000 for a radical initiator etc. preferably, a reaction adds the chain transfer agent like n-dodecyl mercaptan and t-dodecyl mercaptan if needed, and is made to react at 50-150 °C. As a solvent, the nonresponsive solvent like alcohols, ether, an aliphatic series system and aromatic system hydrocarbon, acetate ester, and ketone is preferred.

[00039]As for a solvent, removing by evaporation etc. is desirable after ending reaction. As for the aromatic system compound which remains, when an aromatic system compound is used together as hydrocarbon, it is preferred that it is small as much as possible to a polymer (B).

[00040]The ratio of the oxalkylene polymer (A) and polymer (B) in the constituent of this invention, Since the range of 5-5000 copies has notably an effect of (A) and a characteristic improvement of (B) each polymer to 100 copies of oxalkylene polymers (A), the range of the quantity of a polymer (B) is 5-2000 copies desirable still more preferably, and usually according to the use and performance which are made into the purpose, it chooses. The constituent of this invention can be obtained also by polymerizing an acrylate monomer (meta) under existence of an oxalkylene polymer (A), although an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B) are manufactured, respectively and it is obtained by [the] carrying out post mixing. [00041]Since it is easy to carry out oxidation degradation of the oxalkylene system polymer used for this invention, the antioxidant is added for the preservation after the monomer before a polymerization turns into a polymer from the first at the time of manufacture of a polymer.

[00042]Especially in the process in which the oxalkylene system polymer which has a reactant group is manufactured, quite a lot of antioxidants for prevention of oxidation degradation of the reaction time under strong-base conditions, such as an end etherification reaction, are used.

[00043]When manufacturing the oxalkylene system polymer which has a reactant group, if extremely careful [with the antioxidant added for the prevention from oxidation degradation of the oxalkylene system compound used as the raw material], even if it does not add a subsequent antioxidant, it may be possible to carry out polymerization manufacture. However, in order that this operation may require trouble and cautions extremely, addition of the antioxidant is performed from a point of simplification of a process, and dispersion of product characteristics especially industrially.

[00044]As such an antioxidant, although marketing sale of the various compounds is carried out, 2,6-di-

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

*** challs butylhydroxytoluene (the following "BHT" is said) is usually used from a point of the ease of cheapness and handling. When BHT is in the range of 350 ppm or less per this oxalkylene system polymer in the oxalkylene system polymer composition which has a silicon content functional group which can construct a bridge by forming a siloxane bond in this invention, It finds out that the paintwork of an alkyl system paint is improved. The quantity of BHT to the total quantity of a polymer (A) and a polymer (B) needs to 1 ppm or more be 350 ppm or less. It is preferably preferred that it is [not less than 2 ppm] 300 ppm or less. when there is less BHT than this, a polymer should put to oxidative atmosphere — since oxidation degradation begins immediately at the time of *****, it is not desirable. When it contains more, since an adverse effect appears in hardening of an alkyl paint, it is not desirable. there is no limitation in particular in said alkyl paint — polybasic acid (phthalic anhydride), a maleic anhydride etc. and polyhydric alcohol (glycerin and pentaerythritol.) a condensate with ethylene glycol, trimethylethane, etc. — fatty oil or fatty acid (the linseed oil). What is called an oil denaturation alkyl resin that denaturalized with soybean oil, castor oil, safflower oil, etc., It is a paint which uses an alkyl resin as the main element of coat formation of the denaturation alkyl resin which changed by various kinds of resin or vinyl monomers. Alkyl resin varnish and alkyl-resin enamel which are used for paint of the object for vehicles, the object for airplanes, industrial use, etc., The thing of which gestalt may be sufficient as the alkyl-resin sealer etc. which are used as sealers, such as an alkyl-resin ready mixed paint (called ready mixed paint) used for the paint the object for construction, the object for iron bridges, for marine vessels, etc., a car, machinery, an electric product, and furniture. It is especially general-purpose and an effect is remarkable in a long oil alkyl paint with many amounts of drying oil used. When painting an alkyl paint on the hardened material from the hardenability constituent of this invention, if a constituent will be in the state where it is solidifying nearly thoroughly, a state, i.e., a surface layer, tack-free [hardening or a constituent], it will be easy to paint, but an alkyl paint may be applied promptly after constructing the constituent of this invention.

[00045]In the constituent of this invention, a plasticizer, a hardening accelerator and a bulking agent, various additive agents, etc. can be added further. In the constituent of this invention, especially selection of a plasticizer is important. As a plasticizer, **** phthalic ester; dioctyl adipates, such as dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, and butylbenzyl phthalate, **** aliphatic dibasic acid ester, such as succinic acid isodecyl and dibutyl sebacate; Diethylene glycol dibenzoate, **** glycol ester, such as pentaerythritol ester; Butyl oleate, Aliphatic series ester species like methyl acetyl ricinolate; Trioresyl phosphate, **** phosphoric ester, such as trioctyl phosphate and phosphoric acid octyldiphenyl. Epoxidized soybean oil, the epoxidation linseed oil, **** epoxy plasticizer [such as epoxy stearic acid benzyl,]; — polyester plasticizer [such as polyester of dibasic acid and dihydric alcohol,]; — polyether [such as polypropylene glycol and its derivative,]; — Poly alpha-methylstyrene. Polystyrene, such as polystyrene; plasticizers, such as polybutadiene, Butadiene Acrylonitrile, polychloroprene, polyisoprene, polybutene, and chlorinated paraffins, can use it independently arbitrarily in the form of two or more kinds of mixtures. A result with preferred use of a polymeric plasticizer is given to the improvement of the drying property of especially an alkyl paint. A desirable result will be obtained if the improvement of the plasticizer used is used in the range of zero to 100 weight section to reactant group content oxalkylene system polymer 100 weight section. With the polymeric plasticizer in this invention, polyoxypropylene, polyester, They are a kind or several sorts of things chosen from Poly alpha-methylstyrene, polystyrene, polybutadiene, alkyl resin, polychloroprene, Butadiene Acrylonitrile, and liquefied polycarbonate. A number average molecular weight is 1,000 or more, and is a thing of 1,500-30,000 more preferably. Generally, what has good compatibility with the polymer of this invention is preferred. Especially since there are few rates of a low-molecular-weight polyether component that the oxypolyene polymer whose molecular weight distribution which especially number average molecular weights are 1,000-30,000, and was measured using the gel permeation chromatograph is 1.5 or less is ***** in a paint, it is desirable. The oxypolyene polymer which does not have a hydroxyl group substantially is preferred, and the oxalkylene system polymer containing especially an alkenyl group is convenient to use, since it becomes a raw material of an oxalkylene system polymer (A).

[00046]As a hardening accelerator, polyvalent carboxylic acid of the reactant of an organotin compound, alkyl acid phosphate, alkyl acid phosphate, and amine, saturation, or an unsaturation or its acid anhydride, a titanate organic compound, etc. are raised, for example. As an example of said organotin compound, dibutyltin dilaurate, dioctyl SUZUJI malate, dibutyltin phthalate, octylic acid tin, a dibutyltin methoxide, etc. are raised. Said alkyl acid phosphate is indicated by JP.63-112642A. As a titanate organic compound, titanate, such as tetrabutyl titanate, tetraisopropyl titanate, and triethanolamine titanate, is raised. 0.1-20

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/18

copies are desirable still more preferred, and the quantity of the hardening accelerator to 100 copies of total quantities of a polymer (A) and a polymer (B) is 0.5-10 copies.

[0047]As a bulking agent, heavy calcium carbonate, precipitated calcium carbonate, colloidal calcium carbonate, kaolin, talc, silica, titanium oxide, aluminum silicate, magnesium oxide, a zinc oxide, carbon black, etc. are used. As an additive agent, dripping inhibitors, such as hydrogenation castor oil and organic bentonite, colorant, an antiaging agent, etc. are used.

[0048]Thus, the constituent obtained can be used besides a sealing agent as adhesives, a binder, a paint, liquid-applied-membrane-waterproofing material, the charge of templating material and a casting rubber material, a charge of foam, etc.

[0049]

[Example] [Synthetic example 1] Use a polypropylene glycol as an initiator and propylene oxide is polymerized in a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst. The molecular weight distribution measured using the average molecular weight 10,000 by end group analysis and the gel permeation chromatograph obtained the polyoxypropylene glycol of 1.38. At this time, the BHT concentration by gas-chromatography analysis is a minute amount below a detection limit, and was not detected. Then, 500 ppm BHT was added to this hydroxyl group and polyether oligomer, the methanol solution of NaOMe of the equivalent was added 1.2 times to the hydroxyl group, and methanol was distilled off, and also the 3-chloro-1-propene was added, and the hydroxyl group of the end was changed into the allyl group. During the arylation reaction, BHT was consumed and decreased. The BHT concentration by gas-chromatography analysis was 47 ppm. The arylation reactant was dissolved in hexane and separation removal of the alkali of an impurity, a salt, and the heavy alloy group catalyst was carried out in water extraction. Evaporative removal after the 285ppm addition dissolution for polymer and of the hexane solvent was carried out for BHT to the allyl end polyether hexane solution after removing a water layer, and refining allyl polymer was obtained. Added a platinum complex catalyst and DMS (dimethoxymethylsilane), it was made to react at 90 °C for 2 hours, and the reactive silicon group content polyoxypropylene polymer was obtained. The number average molecular weight of the obtained polymer checked that the reactive silicon group introduction rate to about 10,000 end was 82% from ¹H-NMR analysis. BHT concentration was 310 ppm (polymer 1).

(Synthetic example 2) In the toluene 43g heated at 110 °C, 28 g of butyl acrylate, After the solution which melted 2.0 g of azobisisobutyronitrile as a polymerization initiator is dropped at 46 g of methyl methacrylate, 20 g of stearyl methacrylate, 4.4g of gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, and 23g of toluene mixture over 4 hours. Postpolymerisation was performed for 2 hours and the number average molecular weight (Mn) by GPC (polystyrene conversion) obtained the copolymer of 8,500 with 60% of solids concentration (polymer RO).

(Synthetic example 3) The reactive silicon group content polyether oligomer (polymer 1) obtained in Example 1 and the copolymer (polymer RO) obtained in the synthetic example 1 are blended by the solid content ratios (weight ratio) 70/30. Using the evaporator, it devolatilized on 110 °C heating conditions under decomposition, and the consistency fluid was obtained by the transparency of not less than 99% of solids concentration. The BHT concentration by gas-chromatography analysis was 215 ppm (polymer Ha).

(Synthetic example 4) In the synthetic example 1, the BHT addition after the polymerization of propylene oxide was 100 ppm. And the reactive silicon group content polyoxypropylene polymer was obtained like the synthetic example 1 except not having added BHT to the allyl end polyether hexane solution after removing the alkali of an impurity, a salt, and a heavy alloy group catalyst by a water extraction method. The BHT concentration by gas-chromatography analysis was 5 ppm (polymer Ni).

(Synthetic example 5) The reactive silicon group content polyether oligomer (polymer Ni) obtained in the synthetic example 4 and the copolymer (polymer RO) obtained in the synthetic example 2 are blended by the solid content ratios (weight ratio) 70/30. Using the evaporator, it devolatilized on 110 °C heating conditions under decomposition, and the consistency fluid was obtained by the transparency of not less than 99% of solids concentration. The BHT concentration by gas-chromatography analysis was 4 ppm (polymer HO).

(Example 1 of comparison composition) as opposed to the hexane solution of the allyl end polyether which remained in the synthetic example 1 — BHT — 500PPM for polymer — the reactive silicon group content polyoxypropylene polymer was obtained like the synthetic example 1 except having carried out the addition dissolution. The number average molecular weight of the obtained polymer checked that the reactive silicon group introduction rate to about 10,000 end was 82% from ¹H-NMR analysis. The BHT concentration by gas-chromatography analysis was 606 PPM (polymer HE).

(Example 2 of comparison composition) The mixed material of polymer NI and polymer RO was obtained like the synthetic example 3 except having used polymer HO instead of polymer I in the synthetic example 3. The BHT concentration by gas-chromatography analysis of the obtained blend polymer was 405 PPM. (Polymer TO)

(Examples 1-4, comparative examples 1-2) To reactive silicon group content polymer 150 weight section obtained in the synthetic example 1, the synthetic example 3, the synthetic example 4, the synthetic example 5, the example 1 of comparison composition, and the example 2 of comparison composition, calcium carbonate 130 weight section, As titanium oxide 10 weight section, dripping inhibitor 3 weight section, and a silicon compound, vinyltrimethoxysilane 3 weight section. The amount part of N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane duplex and dibutyl tin diacetyl acetonato 1 weight section were added, it mixed uniformly, and the hardenability resin composition was obtained. After producing the 3-mm-thick sheet like object and stiffening this constituent at a room temperature for one day, the alkyl paint shown in Table 1 was applied with the brush, and the dryness of the paint of one day, three days, and seven days after was investigated by finger touch. Although hardening and the paint of which 4-spreading was done harden evaluation of the drying property of a paint thoroughly, the paint of which 5-spreading was done, 2 which a paint will attach to a finger slightly if a finger is attached to 3-spreading side where stickiness remains in the surface. Although the part was hardened, it was presupposed that there is no change in the paint which a paint attaches to a fingertip, which the paint of which 1-spreading was done has been thickening and of which 0-spreading was done if a finger is attached to a spreading side. A result is shown in Table 1.

[0050]

[Table 1]

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
反応性ケイ素含有重合体	イ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト		
反応性ケイ素含有重合体中BHT濃度 (ppm)	310	215	5	4	606	405		
ラポールAZ	1日	4	4	5	5	3~4	3~4	4
	3日	5	5	5	5	4	4	4
	7日	5	5	5	5	4	4	4
グランスラッ	1日	2	3	5	5	3	3	3
	3日	4	5	5	5	3	3~4	4
	7日	5	5	5	5	4	4	4
クハインリ	1日	4	4	5	5	3~4	4	4
	3日	5	5	5	5	4	4	4
	7日	5	5	5	5	4	4	4
エバーモア	1日	4	4	5	5	3~4	4	4
	3日	5	5	5	5	4	4	4
	7日	5	5	5	5	4	4	4
フレミウム	1日	3	3	4	4	3~4	4	4
	3日	5	5	5	5	4	4	4
	7日	5	5	5	5	4	4	4

La Baule AZ:High gloss finish shown in Table 1 (made by AKZO NOBEL). Gran slack High solid Wijnzono(Glanslak Highsolid) : (Holland by VAN WIJHEVERF) ever — mowar: — each Oil/Alkyd-Gloss (U.S. The Glidden Company) and pre MIUMU: (made by U.S. FARF&FLEET) is alkyl paint. (Examples 5-9, comparative example 3) the reactive silicon group content polymer obtained in the synthetic example 4 or the synthetic example 5 instead of the reactive silicon group content polymer of the synthetic example 1 in Example 1 — ** for 100 weight sections — as an antioxidant further, BHT, styrene-ized phenol, IRUGA NOx 1010 (made by a the specialty chemical company). The drying property of the alkyl paint was evaluated like Example 1 except having made it the concentration (content polymer for a reactive silicon group) which adds IRUGA NOx 245 (made by a the specialty chemical company), and is shown in Table 2. A result is shown in Table 2.

[0051]

[Table 2]

	実施例				比較例			
	5	6	7	8	9	10	11	12
反応性ケイ素含有重合体	二	ホ	ホ	ホ	ホ	ホ	ホ	ホ
酸 BHT	70	140	210	210	210	210	410	
化 スチレン化フェ	-	-	700	-	-	-	-	
防 ノール	-	-	-	700	-	-	-	
剤 イルガノックス	-	-	-	-	-	-	-	
1010	-	-	-	-	-	-	-	
P イルガノックス	-	-	-	-	700	-	-	
245	-	-	-	-	-	-	-	
M	-	-	-	-	-	-	-	
ラボールAZ	1日	5	5	4	4	4	3~4	
	3日	5	5	5	5	5	4	
	7日	5	5	5	5	5	4	
グランスラッ	1日	4	4	3	4	3	2	
クハイソリ	3日	5	5	5	5	5	3~4	
ッド	7日	5	5	5	5	5	4	
エバ-モア-	1日	5	5	4	5	5	3~4	
	3日	5	5	5	5	5	4	
	7日	5	5	5	5	5	5	
ブレミウム	1日	4	4	3	4	4	3	
	3日	5	5	5	4	4	4	
	7日	5	5	5	5	5	4	

[0052]

[Effect of the Invention]When the polymer composition of this invention paints an alkyd paint, the drying property of a paint is improved.

[Translation done.]